

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10332632 A**(43) Date of publication of application: **18.12.98**

(51) Int. Cl.

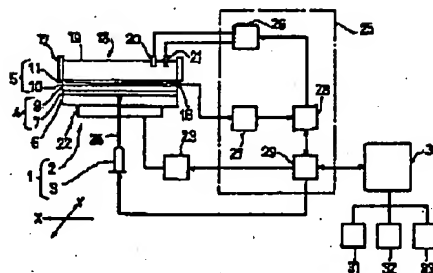
G01N 27/416(21) Application number: **09157758**(22) Date of filing: **31.05.97**(71) Applicant: **CHIKYU KANKYO SANGYO
GIJUTSU KENKYU KIKO HORIBA
LTD**(72) Inventor: **NAKAO MOTOI
NAKANISHI TAKESHI
TOMITA KATSUHIKO****(54) OPTICAL SCANNING
TWO-DIMENSIONAL-CONCENTRATION
DISTRIBUTION MEASURING APPARATUS****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical scanning two-dimensional-concentration distribution measuring apparatus by which an image is obtained with high spatial resolution and by which the concentration of ions can be measured with good accuracy by a method wherein a silicon-on-insulator(SOI) substrate in which an SiO_2 layer is an insulating layer is used as a semiconductor substrate.

SOLUTION: In a sensor part 2, a pasted SOI substrate 4 which is composed of an Si substrate 6, of an SiO_2 layer 7 and of an Si active layer 9 is used as a semiconductor substrate, and a sensor face 5 which responds to hydrogen ions is formed on its surface. A counter electrode 20 and a comparison electrode 21 are immersed in a solution 19 which is housed inside a cell 18 as a sample, and a prescribed bias voltage is applied across the counter electrode 20 and an ohmic electrode 16 by a potentiostat 26 in such a way that a depletion layer is generated in the SOI substrate 4. Then, when a control signal from a computer 30 is input to a laser light source 3 via an interface board 29, the SOI substrate 4 is irradiated intermittently with probe light 24 at a constant cycle, and an alternating photocurrent is generated. The photocurrent has a value

which reflects the pH value of the solution 19 coming into contact with the sensor face 5 which corresponds to the irradiation point of the SOI substrate 4, and the pH value of the part can be known on the basis of its measured value.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-332632

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int. Cl.⁶
G 0 1 N 27/416

識別記号

F I
G 0 1 N 27/46

U

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-157756

(22) 出願日 平成9年(1997)5月31日

(71) 出願人 591178012

財団法人地球環境産業技術研究機構
京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地

(71) 出願人 000155023

株式会社堀場製作所
京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

(72) 発明者 中尾 基

京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地
株式会社堀場製作所内

(72) 発明者 中西 剛

京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地
株式会社堀場製作所内

(74) 代理人 弁理士 藤本 英夫

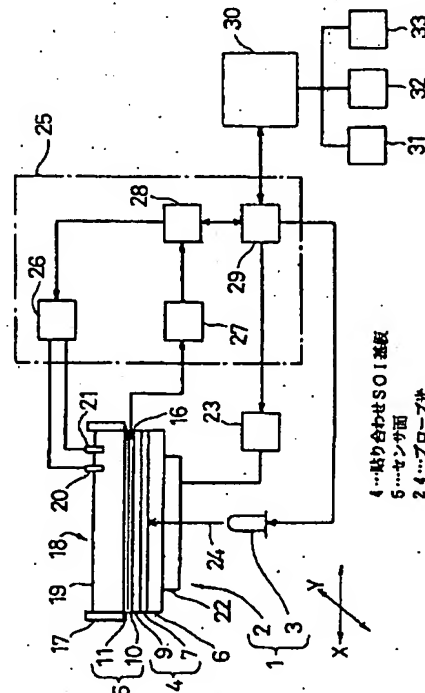
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光走査型二次元濃度分布測定装置

(57) 【要約】

【課題】 高空間分解能の光走査型二次元濃度分布測定装置を提供すること。

【解決手段】 半導体基板の一方の面にセンサ面5を形成し、半導体基板に対してプローブ光24を照射して信号を取り出すようにした光走査型二次元濃度分布測定装置において、前記半導体基板としてSOI基板4を用いた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板の一方の面にセンサ面を形成し、半導体基板に対してプローブ光を照射して信号を取り出すようにした光走査型二次元濃度分布測定装置において、前記半導体基板としてSOI基板を用いたことを特徴とする光走査型二次元濃度分布測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、例えば光走査型pH画像装置などの光走査型二次元濃度分布測定装置に関する。

【0002】

【従来の技術】前記光走査型pH画像装置として、例えば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994) pp. L394-L397に記載してあるように、LAPS (Light-Addressable Potentiometric Sensor) 方式を採用して、pH感応膜の表面に生ずる電位を測定するものがある。このような装置においては、EIS (電解液E-絶縁体I-半導体S) 構造に光を走査し、この光走査によって半導体中において誘発された光電流を取り出すことにより測定を行うことができる。

【0003】そして、本願出願人は、このような光走査型pH画像装置関連の技術を、例えば特願平7-39114号、特願平7-90320号、特願平7-329835号などのほか、多数特許出願しているところである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記光走査型pH画像装置においては、図5に示すように、p型Si (シリコン) 基板あるいはn型Si基板51の表面にSiO₂などの酸化膜52およびpH感応膜としての窒化膜53よりなる絶縁性の応答膜54を設けて電解液と接しさせ、EIS構造を構成し、前記基板51の裏面から禁制帯エネルギー以上のエネルギーを持つ変調光を局部的に照射すると、半導体中に電子・正孔対が光キャリアとして生じ、応答膜54と接する半導体51表面に形成される空乏層において電荷分離されて交流の光電流が発生する。この光電流がpHによって変化するため、光を走査することによってpHの二次元分布を測定し、その結果を画像表示することができる。なお、55は電流信号取り出し用のオーミック電極である。

【0005】そして、光走査型pH画像装置を用いてpHの二次元分布の鮮明な画像を得るには、その空間分解能が高くなければならないが、この空間分解能はp型Si基板あるいはn型Si基板などの半導体基板51におけるSi層の厚みに依存している。すなわち、Si基板51を研磨し、そのSi層の厚みを100μm程度にまで薄くすると、空間分解能を100μm程度にまで向上させることができ、前記厚みをさらに薄くすると、空間

分解能を100μm以下にまですることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、Si層を薄くするに伴ってより優れた空間分解能を実現できるが、半導体基板51を100μm以下の薄いものにする、と、機械的強度が極端に低下するといった問題がある。これに対して、Si基板51を局部的にエッチングすることにより、機械的強度の強い100μm以下の厚みのSi層を形成することは可能であるが、エッチングストップ層が存在しないため、所望の厚みおよび所望の平坦度を有するSi層を再現性よく形成することは困難である。

【0007】上述の問題は、光走査型pH画像装置のみならず、pH以外のカリウムイオンや塩化物イオンなど他のイオンの二次元分布を測定する装置においても同様に生じている。

【0008】この発明は、上述の事柄に留意してなされたもので、その目的は、高空間分解能の光走査型二次元濃度分布測定装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、この発明では、半導体基板の一方の面にセンサ面を形成し、半導体基板に対してプローブ光を照射して信号を取り出すようにした光走査型二次元濃度分布測定装置において、前記半導体基板としてSOI基板を用いている。

【0010】ここで、SOIとは、Silicon on Insulatorのことであり、このような基板としては、例えば、市販の貼り合わせSOI基板や、エピタキシャル成長SOI基板を用いることができる。この発明の光走査型二次元濃度分布測定装置においては、その半導体基板としてSiO₂層を絶縁層とするSOI基板を用いているので、Si基板をエッチングする場合、SiO₂層がエッチングストップ層となり、所望の厚みおよび所望の平坦度を有するSi層を再現性よく形成することができる。したがって、厚みが10μm以下のSi活性層を半導体層とすることができ、高空間分解能の光走査型二次元濃度分布測定装置を得ることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】発明の実施の形態を図面を参照しながら説明する。図1～図3は、この発明の一つの実施の形態を示す。まず、図1は、この発明の光走査型二次元濃度分布測定装置の一例としての光走査型pH画像装置の構成を概略的に示す図で、この図において、1は測定装置本体で、センサ部2と光照射部3とからなる。

【0012】前記センサ部2は、半導体基板として貼り合わせSOI基板4の上面に水素イオンに応答するセンサ面5を形成してなるもので、その形成方法の一例を図2および図3を参照しながら説明する。

させる。

【0013】まず、SOI基板4について説明すると、このSOI基板4は、図3(A)に示すように、例えば厚さ600 μ mのn型Si基板6の一方の面に厚さ1 μ m程度のSiO₂層7を形成したものと、SiO₂層を形成していないn型Si基板8とを、SiO₂層7を介して接合(貼り合わせ)して、同図(B)に示すように、Si層8、SiO₂層7、Si層6からなるものとし、さらに、同図(C)に示すように、例えば上方のSi層8を切削により薄くして厚さ1~2 μ mのSi活性層9として、Si基板6、SiO₂層7、Si活性層9からなるものである。なお、このような貼り合わせSOI基板4は市販されている。

【0014】次に、上記貼り合わせSOI基板4にセンサ面5を形成する手法を図2を参照しながら説明する。

【0015】(1)まず、貼り合わせSOI基板4を用意する(同図(A)参照)。この貼り合わせSOI基板4は、例えば縦50mm×横50mm×厚さ600 μ m程度の大きさである。

【0016】(2)前記貼り合わせSOI基板4の上下両面に、絶縁層としてのSiO₂膜10、Si₃N₄膜11より化学応答膜12を、熱酸化やCVDなどの手法によって形成する(同図(B)参照)。

【0017】(3)前記貼り合わせSOI基板4の下面側に形成された化学応答膜12の一部(中央部)を例えばフッ酸を用いた化学エッチングまたはドライエッチングによって除去する(同図(C)参照)。13はエッチングされた部分を示す。

【0018】(4)例えばKOH溶液またはTMAH(テトラメチルアンモニウムハイドロキシド)溶液などのように、Si基板6はエッチングするが、SiO₂膜10はエッチングしないエッチング液を用いて、前記化学応答膜12を除去した部分13のSi基板6をエッチングする(同図(D)参照)。この場合、SiO₂膜10がエッチングストップ層として機能する。14はエッチングされた部分を示す。

【0019】(5)そして、フッ酸を用いた化学エッチングまたはドライエッチングを行って、下面側の化学応答膜12の残部および上面側の化学応答膜12の一部を除去する(同図(E)参照)。これにより、貼り合わせSOI基板4の上面にのみ化学応答膜12が残り、これがセンサ面5となる。15は上面側の化学応答膜12の一部が除去された部分を示す。

【0020】(6)前記符号15で示す部分に金アンチモンよりなるオーミック電極16を形成する(同図(F)参照)。

【0021】上述のようにして形成されたセンサ面5の上部には、適宜の材料よりなる側壁17が形成され、この側壁17とセンサ面5とによってセル18が形成される。このセル18内には、試料19がセンサ面5に接触するように収容される。そして、20、21はセル18

内の試料19に接触するように設けられる対極、比較電極である。

【0022】22は前記センサ部2を二次元方向、例えば紙面の左右方向であるX方向と、紙面に垂直な方向であるY方向とに移動させるセンサ部走査装置で、走査制御装置23からの信号によって制御される。

【0023】そして、前記光照射部3は、例えばレーザー光源からなるとともに、貼り合わせSOI基板4の下面側(センサ面5とは反対側)に設けられており、後述するインタフェースボード29を介してコンピュータ30の制御信号によって断続光を発するとともに、センサ部走査装置23によって二次元方向に走査されるセンサ部2の貼り合わせSOI基板4に対して最適なビーム径になるように調整されたプローブ光24を照射するように構成されている。

【0024】25は測定装置本体1を制御するための制御ボックスであって、貼り合わせSOI基板4に適宜のバイアス電圧を印加するためのポテンショスタット26、センサ部2に形成されたオーミック電極16から取り出される電流信号を電圧信号に変換する電流-電圧変換器27、この電流-電圧変換器27からの信号が入力される演算増幅回路28、この演算増幅回路28と信号を授受したり、レーザー光源3および走査制御装置23に対する制御信号を出力するインタフェースボード29などよりなる。

【0025】30は各種の制御や演算を行うとともに、画像処理機能を有する制御・演算部としてのコンピュータ、31は例えばキーボードなどの入力装置、32はカラーディスプレイなどの表示装置、33はメモリ装置である。

【0026】上記構成の光走査型pH画像装置においては、セル18内に試料19として溶液を収容し、この溶液19内に対極20および比較電極21を浸漬する。そして、この状態で、貼り合わせSOI基板4に空乏層が生じるように、ポテンショスタット26によって、対極20とオーミック電極16との間に所定のバイアス電圧を印加する。

【0027】前記バイアス電圧を印加した状態で、コンピュータ30からの制御信号をインタフェースボード29を介してレーザー光源3に入力すると、レーザー光源3からのプローブ光24が一定周期(例えば10kHz)で貼り合わせSOI基板4に断続的に照射され、貼り合わせSOI基板4内に交流の光電流が発生する。この光電流は、貼り合わせSOI基板4の照射点に対応する点で、センサ面5に接している溶液19のpHを反映した値であり、その値を測定することにより、この部分におけるpHを知ることができる。

【0028】そして、コンピュータ30からの制御信号をインタフェースボード29を介して走査制御装置23

のように収容さ

させることにより、貼り合わせSOI基板4にプローブ光24が二次元方向に走査されるように照射され、溶液19における位置信号(x, y)と、その位置において観測された交流光電流信号値により、表示装置33の画面上にpHを表す二次元画像が表示される。

【0029】上述したように、この発明においては、センサ面5が形成される半導体基板として貼り合わせSOI基板4を用いている。この貼り合わせSOI基板4は、所定の機械的強度を有する厚みのSi層6上に、SiO₂層7および活性Si層9を有するものであり、Si基板6を部分的にエッチングする際、SiO₂層7がエッチングストップ層として機能し、その上部の活性Si層9がエッチングされることがないとともに、センサ面5が形成されるSi活性層9の厚みを適宜の薄さに設定することができ、しかも、この厚みを10μm以下のきわめて薄いものとすることができる。したがって、この発明の光走査型pH画像装置においては、そのセンサ部2が高空間分解能を有しつつ必要な機械的強度をもつことができる。

【0030】なお、上記基板6、8としてp型Si基板を用いてもよい。

【0031】上述の実施の形態においては、センサ面5を形成するための半導体基板として貼り合わせSOI基板4を用いていたが、半導体基板として、図4に示すような構造のSOI基板を用いることもできる。すなわち、図4において、41はエピタキシャル成長SOI基板で、所定の厚み(例えば600nm)を有するシリコン単結晶基板42の上面に、 γ -Al₂O₃をエピタキシャル成長させてなる数μm程度の厚みの酸化アルミニウム薄膜43と、この酸化アルミニウム薄膜43の上面にSi(100)をエピタキシャル成長させた厚さ数〜

10数μmのシリコン膜44とからなるものである。

【0032】そして、上記エピタキシャル成長SOI基板41に、図2に示したのと同様の処理を施すことにより、所望のセンサ面5を形成することができる。

【0033】なお、この発明は、上述の光走査型pH画像装置に限られるものではなく、他のイオン濃度測定を行う光走査型二次元濃度分布測定装置に広く適用でき、例えば、バリノマイシンやクラウンエーテルで前記センサ面5を修飾した場合、カリウムイオンの濃度を測定することができ、また、4級アンモニウムで前記センサ面5を修飾した場合、塩化物イオンの濃度を測定することができる。

【0034】

【発明の効果】この発明の光走査型二次元濃度分布測定装置によれば、所定の機械的強度を有しながらも高空間分解能の画像を得ることができる。したがって、従来のこの種の装置に比べて、イオン濃度の測定を精度よく、能率よく行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の光走査型二次元濃度分布測定装置の全体構成を概略的に示す図である。

【図2】前記装置において用いられる貼り合わせSOI基板にセンサ面を形成する手順の一例を示す図である。

【図3】貼り合わせSOI基板の製作手順の一例を示す図である。

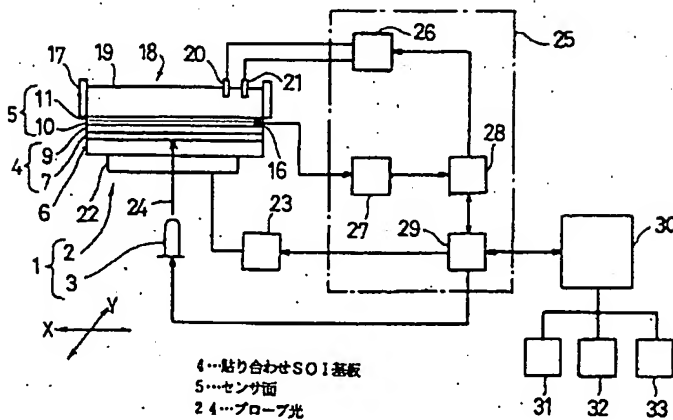
【図4】エピタキシャル成長SOI基板の構成を示す図である。

【図5】従来技術を説明するための図である。

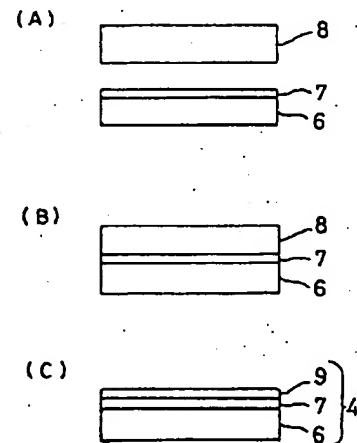
【符号の説明】

4…貼り合わせSOI基板、5…センサ面、24…プローブ光、41…エピタキシャル成長SOI基板。

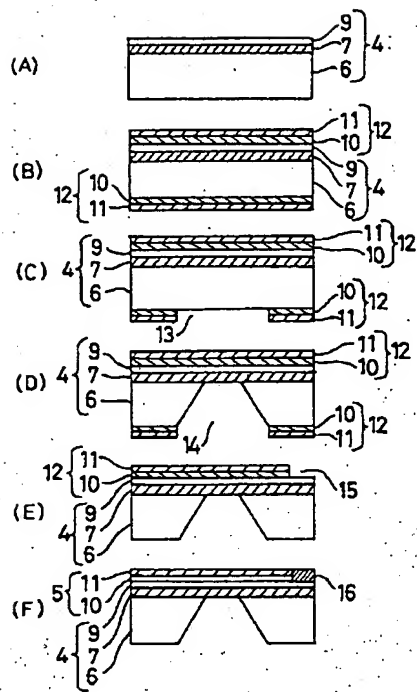
【図1】



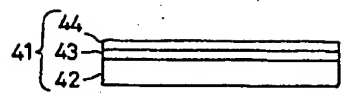
【図3】



【図2】

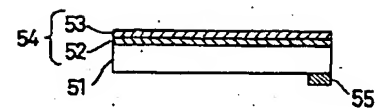


【図4】



41...エピタキシャル成長SOI基板

【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 富田 勝彦
京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地
株式会社堀場製作所内